

University of Groningen

Catalytic Methane Combustion in Microreactors

He, Li

DOI:
[10.33612/diss.131751231](https://doi.org/10.33612/diss.131751231)

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2020

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

He, L. (2020). *Catalytic Methane Combustion in Microreactors*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen. <https://doi.org/10.33612/diss.131751231>

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Résumé

Les principales conclusions de ce travail sont résumées comme suit.

Dans le chapitre 2, une revue complète de la littérature sur la CMC a été présentée, y compris les différents types de catalyseurs, les mécanismes de réaction et la cinétique, les conditions de réaction (par exemple, l'effet de la température, la vitesse, le rapport molaire oxygène / méthane, la composition du gaz naturel, la pression de fonctionnement) et divers réacteurs appliqués (par exemple, à lit fixe, à revêtement mural, à membrane, à lit fluidisé), qui offre une référence complète pour les recherches dans ce domaine.

Au chapitre 3, la stabilité et l'adhérence du catalyseur Pt/ γ -Al₂O₃ enduit de lavage ont été examinées dans un microréacteur multicanal. Une meilleure adhérence de la couche de γ -Al₂O₃ pourrait être obtenue en choisissant le liant approprié (par exemple, PVA avec 3 à 5% en masse et PM de 57 000 à 186 000), la taille initiale des particules γ -Al₂O₃ (3 μ m) et la valeur du pH (pH \approx 3.5), afin de former les ponts hydrogène suffisants avec l'alumine bien dispersée. De plus, le FeCrAlloy utilisé comme matière du microréacteur a présenté une meilleure adhérence pour les canaux rectangulaires et ronds que l'acier inoxydable 316L. Le catalyseur Pt/ γ -Al₂O₃ enduit a en outre été réalisé dans le microréacteur multicanal parallèles pour les tests CMC suivant une procédure de revêtement optimisée. On a constaté que la température de fonctionnement a la plus grande influence sur la conversion du méthane par rapport à celles du débit de gaz et du rapport molaire O₂/CH₄. La bonne couverture du méthane et de l'oxygène adsorbés sur la surface du catalyseur est essentielle pour obtenir une conversion de méthane souhaitée. De plus, une plus grande quantité de chaleur est libérée par la réaction quand le débit est élevé, provoquant ainsi une augmentation significative de la température le long du microréacteur. De même, la température du microréacteur augmente avec l'augmentation du rapport molaire O₂/CH₄. Le profil de température le long du microréacteur multicanal est en lien avec la conversion de méthane qui y est obtenue.

Au chapitre 4, la CMC a été réalisée dans les catalyseurs Pt/ γ -Al₂O₃ monocouches et multicouches à revêtement lavé déposés à l'intérieur des microréacteurs capillaires. Deux cas différents ont été testés dans le système multicouche. Dans le cas 1, le poids total de Pt dans le catalyseur dans le système multicouche a été maintenu théoriquement le même que celui du système monocouche. Dans le cas 2, la charge théorique de Pt dans le système multicouche a été maintenue identique à celle du système monocouche respectif. L'épaisseur du revêtement

dans les deux cas peut être supposée augmenter proportionnellement avec le nombre de couches. Les influences des conditions de fonctionnement (par exemple, la température de réaction, le rapport molaire de l'oxygène au méthane et le débit total) ainsi que le poids et la charge de Pt ont été examinés. Dans le système de catalyseur monocouche, une meilleure conversion de méthane de 95,17% pourrait être obtenue sous 500 °C à un débit total de 30 mL min⁻¹ et un rapport molaire oxygène / méthane (Φ) = 2. La conversion de méthane a montré une augmentation remarquable avec l'augmentation de la charge ou de la masse de Pt, et le phénomène d'allumage a commencé à se produire au-dessus de 400 °C. La différence dans l'incrément de la conversion du méthane avait tendance à ralentir avec l'augmentation de la charge de Pt, probablement causée par la limitation de diffusion interne plus importante dans le revêtement étant donné la vitesse cinétique intrinsèque accrue. Une conversion de méthane plus faible a été obtenue à $\Phi = 5$ qu'à $\Phi = 2$ dans l'expérience d'allumage en raison de l'adsorption compétitive des réactifs. La diminution de la conversion du méthane a tendance à ralentir à des débits suffisamment élevés, ce qui pourrait être attribué au transfert de masse externe amélioré qui compensait la conversion diminuée dans celui-ci. Dans le système multicouche du cas 1, le système catalytique à double couche a donné une conversion de méthane inférieure à $\Phi = 2$ et 5 à celle du système monocouche correspondant dans des conditions de travail par ailleurs identiques. Ceci est probablement dû à la résistance à la diffusion interne plus importante dans les couches de revêtement plus épaisses. Dans le cas 2, les systèmes catalytiques à double et triple couche ont généralement donné une conversion de méthane plus élevée à $\Phi = 2$ et 5 que celle du système monocouche respectif, indiquant la participation (active) de toutes les couches de revêtement (à la place de la couche supérieure seule) dans la réaction. Une autre implication est que dans le cas 2, la vitesse de réaction avait tendance à être plus limitée par la quantité de catalyseur que par la diffusion interne. Cependant, la conversion du méthane est presque identique entre les systèmes monocouche et double et triple couche (cas 2) à $\Phi = 1$ dans toute la plage de température étudiée (350-500 °C), car la vitesse de réaction est principalement limitée par l'approvisionnement insuffisant en oxygène.

Au chapitre 5, le microréacteur à canal parallèle droit (réacteur # 1) déposé avec un catalyseur Pt/ γ -Al₂O₃ a d'abord été examiné pour la CMC. La charge de catalyseur spécifique optimisée de 57,6 g m⁻² a présenté une meilleure conversion de méthane. Une diminution significative de la conversion du méthane avec des charges de catalyseur spécifiques supérieures ou inférieures pourrait être expliquée par la résistance à la diffusion interne accrue dans les revêtements plus épais ou et par l'absence de sites actifs suffisants dans les revêtements plus minces,

respectivement. Une conversion de méthane plus élevée pourrait être obtenue en utilisant la structure en forme d'arbre comme collecteur de produit en sortie plutôt que comme distributeur de fluide d'entrée, en particulier à des débits élevés. Ceci pourrait être expliqué par une distribution de fluide plus uniforme à l'intérieur du réacteur dans ce dernier cas. Par la suite, la CMC a été réalisée dans d'autres microréacteurs de type plaque avec diverses configurations de canaux internes revêtus de catalyseur Pt/ γ -Al₂O₃, y compris un microréacteur à cavité (réacteur # 2), un microréacteur à double canal serpentin (réacteur # 3), un microréacteur à canal droit obstrué (Réacteur # 4), microréacteur à circuit maillé (réacteur # 5) et microréacteur vasculaire (réacteur # 6). Le microréacteur à double canal serpentin a montré la conversion de méthane la plus élevée, ce qui pourrait être dû à la couverture appropriée de la surface de revêtement et à un temps de séjour relativement long. De plus, un mélange gazeux amélioré dans les micro canaux serpentins pourrait aboutir à un transfert de masse externe amélioré et contribuer ainsi à une conversion plus élevée du méthane. Au contraire, le microréacteur à circuit maillé présentait la conversion de méthane la plus faible, probablement en raison du débit divergent présenté dans le circuit d'écoulement. Cela a probablement abouti à une distribution de débit non uniforme et / ou une distribution du temps de séjour quelque peu plus large, et donc la conversion de méthane la plus faible. Les résultats concernant l'influence de la température de réaction, du rapport molaire O₂: CH₄ et du débit total dans ces microréacteurs sont globalement en cohérence avec ceux observés au chapitre 4.
